

Corres. to WO 01/21718 A1

(AJ reference)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-510399

(P2003-510399A)

(43) 公表日 平成15年3月18日 (2003.3.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テマコード* (参考)
C 0 9 D 175/04		C 0 9 D 175/04	4 J 0 3 8
5/44		5/44	
179/00		179/00	
183/06		183/06	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2001-525282(P2001-525282)
(86) (22) 出願日 平成12年9月21日 (2000.9.21)
(85) 翻訳文提出日 平成14年3月25日 (2002.3.25)
(86) 国際出願番号 PCT/US 00/25859
(87) 国際公開番号 WO 01/021718
(87) 国際公開日 平成13年3月29日 (2001.3.29)
(31) 優先権主張番号 09/401, 697
(32) 優先日 平成11年9月23日 (1999.9.23)
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, IL, JP, KR, MX, NZ

(71) 出願人 イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミントン、マーケット・ストリート 1007
(72) 発明者 アリサ ガム
アメリカ合衆国 48098 ミシガン州 トロイ ロングビュー 6049
(74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外2名)
Fターム(参考) 4J038 DF022 DF042 DG071 DG301
DJ002 DL052 JA69 JB09
JC35 KA03 MA08 MA10 MA14
NA01 PA04 PB09

(54) 【発明の名称】 外観が改良され端部被覆が改良されクレーターが減少した陰極電着塗料組成物

(57) 【要約】

陰極電着塗料組成物は、水性担体と、この担体に分散したエポキシアミン付加物およびブロック化ポリイソシアネート架橋剤を含む膜形成バインダーと、(1) ポリオキシアルキレンジまたはモノアミン、(2) グリシドキシアルキルアルコキシシラン、ならびに(3) カルボン酸のグリシジルエステルおよびアルキルグリシジルエーテルからなる群から選択されるグリシジル化合物の反応生成物を含む新規な添加物とを含む。この反応生成物は、酸および水の存在下で加水分解されてアルコキシシラン部分がシラノール部分に転化する。この電着塗料組成物は、端部被覆が改良されクレーターが減少した平滑な外観の塗膜を生成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陰極電着塗料組成物であって、

- a) 水性担体と、
 - b) 担体中に分散した、エポキシアミン付加物およびブロック化ポリイソシアネート架橋剤を含む膜形成バインダーと、
 - c) 反応生成物を含む添加剤
- とを含み、前記反応生成物が、
- 1) ポリオキシアルキレンアミンと、
 - 2) グリシドキシアルキルアルコキシシランと、
 - 3) グリシジル化合物

との反応生成物であり、前記グリシジル化合物が、

- (a) カルボン酸のグリシジルエステルと、
- (b) アルキルグリシジルエーテル

とからなる群から選択され、

前記反応生成物は、酸および水の存在下で加水分解されてアルコキシシラン部分がシラノール部分に転化することを特徴とする陰極電着塗料組成物。

【請求項 2】 前記グリシジル化合物が、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、ネオデカン酸のグリシジルエステル、およびピバル酸のグリシジルエステルからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の改良された電着塗料組成物。

【請求項 3】 前記グリシジル化合物が、ネオデカン酸のモノグリシジルエステルであることを特徴とする請求項 2 に記載の改良された電着塗料組成物。

【請求項 4】 前記ポリオキシアルキレンアミンが、重量平均分子量が約 230 から 3,000 のポリオキシプロピレンアミンであることを特徴とする請求項 2 に記載の改良された電着塗料組成物。

【請求項 5】 前記グリシドキシアルキルアルコキシシランが、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランであることを特徴とする請求項 2 に記載の改良された電着塗料組成物。

【請求項 6】 前記ポリオキシアルキレンアミンが、ポリオキシアルキレン

ジアミンおよびポリオキシアルキレンモノアミンからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の改良された電着塗料組成物。

【請求項 7】 前記ポリオキシアルキレンアミンが、重量平均分子量が約 230 から 3,000 のポリオキシプロピレンジアミンであり、

前記グリシドキシアルキルアルコキシシランが、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランであり、

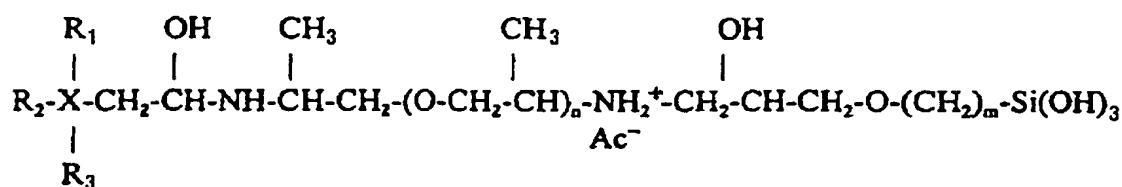
前記グリシジル化合物が、カルボン酸のモノグリシジルエステルであることを特徴とする請求項 1 に記載の改良された電着塗料組成物。

【請求項 8】 ポリオキシアルキレンアミン対グリシドキシアルキルシラン対グリシジル化合物のモル比が、1 : 0.2 : 1.8 から 1 : 1.2 : 0.8 の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の改良された電着塗料組成物。

【請求項 9】 前記添加物が、組成物の膜形成バインダーの重量を基準にして、約 2 重量% から 10 重量% の量で存在することを特徴とする請求項 1 に記載の改良された陰極電着塗料組成物。

【請求項 10】 下記の構造式（加水分解後）を有する陰極電着塗料組成物用添加剤であって、

【化 1】



式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は、独立してHまたは C_aH_{2a+1} （式中、 a は0～22の整数）であり、 n は5～40の整数であり、 m は1～3の整数であり、 X はエーテルまたはエステル結合である、ことを特徴とする陰極電着塗料組成物用添加剤。

【請求項 11】 陰極電着塗料組成物を調製する方法であって、

(a) エポキシエーミン付加物を調製する工程と、

(b) ブロック化ポリイソシアネート架橋剤を調製する工程と、

(c) 前記エポキシアミン付加物を前記ブロック化ポリイソシアネート架橋剤とブレンドする工程と、

(d) 前記エポキシアミン付加物を有機酸で中和してエマルジョンを形成する工程と、

(e) エマルジョンを顔料ペーストとブレンドする工程と、

(f) 添加剤を電着塗料組成物に混入する工程とを任意の実行可能な順序で含み、

前記添加剤が、ポリオキシアルキレンアミンと、グリシドキシアルキルアルコールシランと、カルボン酸のグリシジルエステルおよびアルキルグリシジルエーテルからなる群から選択されるグリシジル化合物との反応生成物から本質的になり、該反応生成物は、加水分解されてアルコキシシラン部分がシラノール部分に転化することを特徴とする方法。

【請求項12】 前記グリシジル化合物が、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、ネオデカン酸のグリシジルエステル、およびピバル酸のグリシジルエステルからなる群から選択されることを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項13】 前記グリシジル化合物が、ネオデカン酸のモノグリシジルエステルであることを特徴とする請求項12に記載の方法。

【請求項14】 ポリオキシアルキレンアミン対グリシドキシアルキルシラン対グリシジル化合物のモル比が、1:0.2:1.8から1:1.2:0.8の範囲であることを特徴とする請求項11に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****(発明の背景)**

本発明は、陰極電着塗料組成物を対象とし、特に、この組成物の電着膜のクレターを著しく低減させ端部被覆を改良するクレター防止剤 (anticrater agent) を含有する陰極電着塗料組成物を対象とする。

【0002】

電着塗装プロセスとも呼ばれる電着プロセスによる導電性物質の塗装は周知であり、重要な工業的プロセスである。自動車用下地へのプライマーの電着は、自動車産業で広く用いられている。このプロセスでは、自動車の車体または自動車部品などの導電性物品は、膜形成ポリマーの水性エマルジョンからなる塗料組成物の浴に浸漬され、電着プロセスで電極としての役割を果たす。この物品と、水性エマルジョンで電氣的接触状態にある対電極との間に、所望の塗装がこの物品上に付着するまで電流を流す。陰極電着塗装法では、被塗装物品が陰極であり、対電極が陽極である。

【0003】

一般の陰極電着法の浴に用いられる樹脂組成物も当技術分野で周知である。これらの樹脂は代表的にポリエポキシド樹脂からなり、樹脂は鎖が延長され、次いで付加物が形成されて樹脂中にアミン基を含有する。アミン基は、代表的に樹脂とアミン化合物との反応を通して導入される。これらの樹脂を架橋剤とブレンドし、次いで酸で中和して、通常、主エマルジョン (principal emulsion) と呼ばれる水エマルジョンを形成する。顔料ペースト、コアレッセント溶媒 (coalescent solvent)、水、およびその他の添加剤を主エマルジョンと合わせて電着塗装浴を形成する。

【0004】

電着塗装浴を、陽極を有する絶縁タンクに入れる。被塗装物品が陰極であり、これを、電着塗装浴を有するタンクを通過させる。電着塗装される物品に付着する塗料の厚さは、浴の特性、タンクの電氣的動作特性、浸漬時間などの関数である。得られる塗装物品は、設定時間後に浴から取り出して脱イオン水で洗う。こ

の物品上の塗料を、代表的には、物品上に架橋塗膜を生成するのに十分な温度で炉内において硬化する。

【0005】

陰極電着塗料組成物について継続している問題は、硬化塗膜の平滑性不良、硬化塗膜にクレーターが存在すること、およびこの組成物による端部保護不良または端部被覆不良である。これらの問題の一つまたは複数に対処するために、当技術分野において様々な添加物が提案されてきた。例えば、米国特許第5,356,960号は、クレーター防止用添加剤を開示している。しかし、この添加剤は、焼付け後電着塗料の表面に移行する傾向があり、自動車産業または他の産業に用いられるプライマーまたは他の塗料の接着不良を引き起こす。米国特許第5,723,519号は、焼き付け中に移行せず、そのため上記の欠点を克服し、さらに端部被覆を改良すると称するクレーター防止剤を開示している。しかし、外観を改良し、クレーターが無く、塗装物品の端部被覆を改良した電着塗料組成物の必要性は依然としてある。

【0006】

(発明の概要)

改良された水性陰極電着塗料組成物は、エポキシシアミン付加物およびブロック化ポリイソシアネート架橋剤からなるバインダー、ならびにこの組成物を塗布した基板の外観を改良し端部被覆を改良しクレーターの発生率を減らす新規な添加剤を含む。この新規な添加剤は、ポリオキシアルキレンアミン（ジアミンまたはモノアミン）と、グリシドキシアルキルアルコキシシランと、カルボン酸のグリシジルエステルおよびアルキルグリシジルエーテルからなる群から選択されるグリシジル化合物との反応生成物である。次いで、この添加物は、水中で酸によって乳化されて、アルコキシシラン部分がシラノール部分に加水分解される。

【0007】

(発明の詳細な説明)

本発明の基礎原料を形成する新規な添加物は、これを水中で有機または無機酸で乳化し、次いでこれを水性電着塗料組成物に加えることによって電着塗料組成物に容易に混合される。この添加物は、組成物中の他の成分と反応しないので、

組成物中および電着塗装浴中において通常の浴運転条件下で長時間にわたって安定に存在する。この添加物は、電着塗装浴または電着塗料組成物の塗膜の他の性質に悪い影響を与えることはなく、端部保護が改良されクレーター形成が減少した、従来技術より平滑な硬化塗膜を実現する。

【0008】

この添加剤は、ポリオキシアルキレンアミン（ジアミンまたはモノアミン）をグリシドキシアルキルアルコキシシラン、およびカルボン酸のグリシジルエステルまたはアルキルグリシジルエーテルと反応させることによって調製する。ポリオキシアルキレンアミン対グリシドキシアルキルアルコキシシラン対グリシジルエステルまたはエーテルのモル比は、1 : 0.2 : 1.8から1 : 1.2 : 0.8の範囲である。一般に、この反応は、温度50℃～130℃で残存エポキシが存在しなくなるまで（約1から6時間）実施する。次いで、この添加物を水中で有機または無機酸を用いて乳化する。これによってアルコキシシラン基は、安定なシラノール部分に加水分解される。適当な有機酸の例としては、乳酸、酢酸、およびギ酸が含まれる。例えばスルファミン酸などの無機酸、およびメタンスルホン酸などのアルカンスルホン酸、またはリン酸も使用することができる。

【0009】

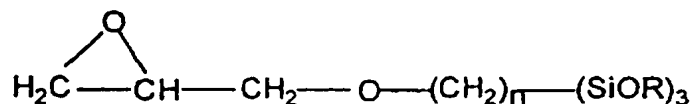
この新規な添加物の形成に用いられるポリオキシアルキレンジ-またはモノアミンは、アルキレン基中に2～4個の炭素原子を有し、Huntsman Corporation販売の数平均分子量が約2000のJeffamine（登録商標）D-2000など、数平均分子量が約230～3,000、好ましくは1,500～2,500のポリオキシプロピレンジ-またはモノアミンが好ましい。他の有用なポリオキシアルキレンアミンには、同様な分子量のポリオキシエチレンジ-またはモノアミンおよびポリオキシブチレンジ-またはモノアミンが含まれる。

【0010】

この新規な添加剤の製造に用いられる一般的に有用なグリシドキシアルキルアルコキシシランは下式を有する。

【0011】

【化2】



【0012】

式中、Rは、メチル、エチル、またはメチルとエチルとの混合物であり、nは1～3である。代表的なシランは、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシメチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシメチルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシランである。γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランが、高品質添加剤の形成に向けて好ましい。

【0013】

代表的に有用なグリシジルエステルおよびエーテルには、モノグリシジルエステル、モノグリシジルーエーテル、ポリグリシジルエステル、およびポリグリシジルーエーテルが含まれる。好ましいのは、モノグリシジルエステルおよびモノグリシジルーエーテルである。有利に用いられるモノグリシジルーエーテルおよびエステルの代表例には、2-エチルヘキシルグリシジルーエーテル、ブチルグリシジルーエーテル、ドデシルグリシジルーエーテル、ネオデカン酸のグリシジルエステル、およびピバル酸のグリシジルエステルが含まれる。ネオデカン酸のモノグリシジルエステルが特に好ましく、低い光沢および優れた（平滑な）外観を有する塗装を可能にする。

【0014】

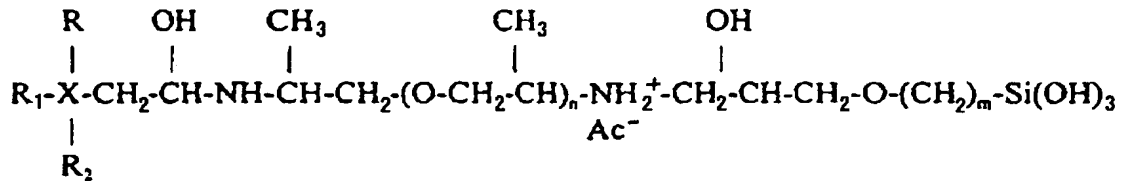
この添加物は、水中で有機または無機酸（上記）を用いて乳化され、シラン基が加水分解されてシラノール基を形成する。次いで、この添加物はほとんどの場合において電着塗料組成物に添加することができ、および主エマルジョンまたは浴に添加することができる。

【0015】

この添加剤は、完全な加水分解の後、下記の構造式を有する。

【0016】

【化3】



【0017】

式中、R、R₁、およびR₂は、独立してHまたはC_aH_{2a+1}（式中、aは0～22の整数）であり、nは5～40の整数であり、mは1～3の整数であり、Xはエーテルまたはエステル結合である。

【0018】

一般に、この添加剤は、電着塗料組成物中に、電着塗料組成物のバインダー固形分総重量を基準にして、少なくとも2重量%の濃度で用いられ、好ましくは、約2重量%～10重量%の濃度で用いられる。より好ましくは、約4重量%～8重量%の添加剤を用いる。

【0019】

電着塗料組成物で用いられる大部分の主エマルジョンは、架橋剤とブレンドされたエポキシアミン付加物であり、酸で中和されて水溶性生成物を形成するバインダーからなる水エマルジョンを含む。電着塗料組成物のバインダーは、代表的にエポキシアミン付加物とブロック化ポリイソシアネート架橋剤とのブレンドである。上記新規な添加物は様々な異なる陰極電着塗装樹脂と一緒に使用することが可能であるが、エポキシアミン付加樹脂が特に好ましい。この樹脂は米国特許第4,419,467号に一般的に開示されており、これを参照することにより取り入れる。

【0020】

エポキシアミン付加物の好ましい架橋剤も当技術分野では周知である。これらは、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネートなどの、脂肪族、脂環式、および芳香族イソシアネートである。これらのイソシアネートは

、イソシアネートの官能性、すなわち架橋官能性をブロックする、オキシム、アルコール、またはカプロラクタムなどのブロック剤と予め反応させる。加熱によりブロック剤が解離し、反応性イソシアネート基を供給して架橋が起こる。イソシアネート架橋剤およびブロック剤は、従来技術で周知であり、上記の米国特許第4, 419, 467号にも開示されている。

【0021】

エポキシアミン付加物およびブロック化イソシアネートからなる陰極バインダーは、電着塗料組成物の主要樹脂成分であり、通常、組成物の固形分の約30～50重量%の量で存在する。電着塗装浴を形成するためには、固形分は一般に水性媒体で希釈する。

【0022】

上記のバインダー樹脂以外に、この電着塗料組成物は、通常、顔料ペーストの形態で組成物中に混入された顔料を含有している。顔料ペーストは、粉碎用ビヒクル、および湿潤剤、界面活性剤、消泡剤など任意選択の成分中に、顔料を粉碎または分散させることによって調製する。当技術分野で周知のいかなる顔料粉碎用ビヒクルも使用することができ、上記の新規な添加剤も使用できる。粉碎後、顔料の粒径は実用的な程度に小さくなっている必要があり、一般に、粒径はヘグマン粉碎ゲージを用いて約6～8である。

【0023】

本発明で利用できる顔料には、二酸化チタン、塩基性ケイ酸鉛、クロム酸ストロンチウム、カーボンプラック、酸化鉄、クレーなどが含まれる。電着塗料のコアレッセンス (coalescence) および流動性に望ましくない影響を及ぼすおそれがあるので、表面積および吸油性が大きい顔料は慎重に使用するべきである。

【0024】

顔料のバインダーに対する重量比も重要であり、好ましくは0.5 : 1未満、より好ましくは0.4 : 1未満、通常は約0.2 : 1から0.4 : 1とすべきである。顔料のバインダーに対する重量比が高いと、コアレッセンスおよび流動性に悪い影響を及ぼすことが見出されている。

【0025】

本発明の塗料組成物は、湿潤剤、界面活性剤、消泡剤などの任意選択の成分を含有することができる。界面活性剤および湿潤剤の例には、Ciba-Geigy Industrial Chemicalsから「Amine C」として販売されているものなどのアルキルイミダゾリン、Air Products and Chemicalsから「Surfynol（登録商標）104」として販売されているアセチレンアルコールが含まれる。これらの任意選択の成分は、添加する際は、組成物のバインダー固形物の約0.1から20重量%を構成する。

【0026】

必要に応じて、流動性を高めるために可塑剤を用いることができる。有用な可塑剤の例としては、ノニルフェノールまたはビスフェノールAのエチレンまたはプロピレンオキシド付加物などの高沸点水不混和性材料がある。可塑剤は、通常、樹脂固形分の約0.1～15重量%の濃度で用いられる。

【0027】

本発明の電着塗料組成物は水性ディスパージョンである。本発明の文脈で用いられる「ディスパージョン」なる用語は、バインダーが分散相で水が連続相である、2相半透明または不透明水性樹脂バインダー系であると思われる。バインダー一相の平均粒径は、約0.1から10ミクロン、好ましくは5ミクロン未満である。水性媒体中のバインダーの濃度は、一般に重要ではないが、通常は、水性ディスパージョンの主要部分は水である。水性ディスパージョンは、通常、約3から50重量%、好ましくは5から40重量%のバインダー固形分を含有する。電着塗装浴に加えるときに水でさらに希釈される水性バインダー濃縮物は、一般に、10から30重量%の範囲のバインダー固形分を含む。

【0028】

以下の実施例は、本発明を例証するものである。別途示さない限り、部および百分率は全て重量基準である。

【0029】

（実施例）

クレーター防止剤の調製

適当な反応容器に、1000部のJeffamine D2000（登録商標）（数平均分子量2000およびアミン当量996.5のポリオキシプロピレンジアミン）、100部のCardura（登録商標）E-10（ネオデカン酸のグリシジルエステル）、141.6部のSilquest（登録商標）A-187（グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）、および130部の2-エチルヘキサノールを仕込むことによってクレーター防止剤を調製し、乾燥窒素ブランケット下で110℃に加熱した。ガードナーホルト粘度SからTが得られるまで、反応混合物を110℃に保った。次いで、4049.6部の脱イオン水および66.3部の乳酸からなる水性媒体中にこの付加物を分散した。得られた付加物溶液の不揮発分含有量は22%であった。

【0030】

架橋樹脂溶液の調製

適当な反応容器に、317.14部のMondur（登録商標）MR（メチレンジフェニルジイソシアネート）、47.98部のメチルイソブチルケトン、および0.064部のジブチルスズジラウレートを仕込むことによって、アルコールブロック化ポリイソシアネート架橋樹脂溶液を調製し、窒素ブランケット下で37℃に加熱した。反応混合物を93℃未満に保ちながら、323.10部のジエチレングリコールモノブチルエーテルと、13.04部のトリメチロールプロパンとの混合物を徐々に反応容器に仕込んだ。次いで、反応混合物の赤外スキャンによって示されるイソシアネートが実質上全て反応するまで、反応混合物を110℃に保持した。次いで、2.30部のブタノールおよび167.37部のメチルイソブチルケトンを加えた。得られた樹脂溶液の不揮発分含有量は75%であった。

【0031】

鎖を延長させたポリエポキシドエマルジョンの調製

適当な反応容器に以下の成分を仕込んだ：1478部のEpon 828（登録商標）（エポキシ当量188の、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルからなるエポキシ樹脂）、427部のビスフェノールA、水酸基価247の533部のエトキシ化ビスフェノールA（Synfac（登録商標）8009）、およ

び121部のキシレン。得られた反応混合物を窒素ブランケット下で160℃に加熱し、1時間にわたって室温に保った。5. 1部のジメチルペンジルアミンを加え、エポキシ当量1050が得られるまで混合物を182℃に保った。反応混合物が149℃まで冷えてから、2061部の架橋樹脂溶液（先に得られた）を加えた。反応混合物が107℃に冷えてから、168部のジケチミン（不揮発分含有量が72.27%の、ジエチレントリアミンとメチルイソブチルケトンとの反応生成物）および143部のメチルエタノールアミンを加えた。反応混合物の温度を上昇させ120℃に1時間保ち、次いで、3886部の脱イオン水および182.6部の乳酸（脱イオン水中で88%の乳酸）からなる水性媒体中に分散した。2741部の脱イオン水を追加した。このエマルジョンを、メチルイソブチルケトンが蒸発するまで攪拌した。得られた樹脂エマルジョンの不揮発分含有量は38%であった。

【0032】

4級化剤の調製

室温で、反応容器中の320部のエチルヘキサノールハーフキャップドトルエンジイソシアネートに、87部のジメチルエタノールアミンを加えることにより、4級化剤を調製した。発熱反応が起こり、反応混合物を80℃で1時間にわたって攪拌した。次いで118部の乳酸水溶液（不揮発分含有量75%）を加え、39部の2-ブトキシエタノールをさらに加えた。一定の攪拌を行いながら反応混合物を65℃に約1時間保って4級化剤を形成した。

【0033】

顔料粉碎用ビヒクルの調製

窒素ブランケット下、適当な反応容器に710部のEpon（登録商標）828（エポキシ当量188の、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル）および290部のビスフェノールAを仕込むことによって顔料粉碎用ビヒクルを調製し、150℃から160℃に加熱して発熱反応を開始させた。150℃から160℃で約1時間にわたって発熱反応を継続した。次いで、反応混合物を120℃まで冷却し、496部の2-エチルヘキサノールハーフキャップドトルエンジイソシアネートを加えた。反応混合物の温度を110℃から120℃に1時間保ち、

1095部の2-ブトキシエタノールを加え、次いで反応混合物を85℃から90℃に冷却し、次いで71部の脱イオン水を加え、さらに496部の4級化剤（先に調製した）をさらに加えた。約1の酸価が得られるまで反応混合物の温度を85℃から90℃に保った。

【0034】

【表1】

顔料ペーストの調製

<u>成 分</u>	<u>重量部</u>
顔料粉碎用ビヒクル（先に調製）	608.52
脱イオン水	1244.42
二酸化チタン顔料	713.81
ケイ酸アルミニウム顔料	149.12
ケイ酸鉛顔料	114.71
カーボンブラック顔料	19.61
ジブチルスズオキシド	149.81

【0035】

適当な容器中で、均質な混合物が形成されるまで上記成分を混合した。次いでこの混合物をアイガーミルに仕込み、ヘグマン値7以上が得られるまで粉碎することによって分散させた。

【0036】

【表2】

電着塗装浴の調製

成分	重量部			
	浴 I	浴 I I	浴 I I I	浴 I V
エマルジョン	1503.08	1518.90	1503.08	1487.26
脱イオン水	2013.49	1974.25	1962.74	1951.23
顔料ペースト	397.54	397.54	397.54	397.54
クレーター防止剤	85.89*	109.31	136.64	163.97
合計	4000.00	4000.00	4000.00	4000.00

* 浴 I に用いたクレーター防止剤は、Jeffamine (登録商標) D2000 (ポリオキシアルキレンジアミン) とEpon (登録商標) 1001エポキシ樹脂との反応生成物である、従来のクレーター防止剤を含んだ。

【0037】

成分を互いに混合し、次いで混合物を限外濾過することによって各々の陰極電着塗装浴を調製した。各浴では、240から280ボルトで電着塗装を行い、0.8から1.0ミル(20.23から25.4ミクロン)の膜厚を得た。次いで、浴の耐クレーター性、表面粗度、および耐端部腐食性を比較した。浴 I を対照として用いた。

【0038】

ASPPブローアウトクレーター試験(ASPP blow out crater test)を用いて各浴を試験した。耐クレーター性を、下記のAからEの等級に従って格付けした:

- A-欠陥0~10%
- B-欠陥11~20%
- C-欠陥21~40%
- D-欠陥41~80%
- E-欠陥80%より多い

浴 I (対照) の耐クレーター性等級はEであった。浴 I I、I I I、および I Vは各々、耐クレーター性Aに格付けされた。

【0039】

耐端部腐食性を測定するために、浴Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、およびⅣの各々で安全かみそりの刃を電着塗装し、金属温度360℃で10分間にわたって焼き付けた。次いで安全かみそりの刃を塩水噴霧に7日間さらした。顕微鏡のもとでかみそりの刃を観察することにより、各々の刃の錆のスポット数をカウントした。浴Ⅰの刃には100～140個の錆スポットがあり、浴Ⅱの刃には60～80個の錆スポットがあり、浴Ⅲの刃には20～40個の錆スポットがあり、浴Ⅳの刃は0個の錆スポットであった。

【0040】

浴Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、およびⅣ中でリン酸塩処理を施した冷間圧延鋼パネルを塗装し、金属温度360℃で10分間にわたって焼き付けることによって、電着塗装硬化膜の表面粗度を測定した。得られた膜厚は0.8から0.9ミルであった。表面粗度は、Taylor-Hobson Surtronic 3+粗面計を用いて測定した。浴Ⅰのパネルの表面粗度は254nm(10μインチ)、浴Ⅱでは356nm(14μインチ)、浴Ⅲでは457nm(18μインチ)、浴Ⅳでは559nm(22μインチ)であった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/US 00/25859

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D5/44 C08G65/336 C07F7/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09D C08G C07F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 723 519 A (DU PONT DE NEMOURS) 3 March 1998 (1998-03-03) cited in the application abstract	1-14
A	US 5 356 960 A (DU PONT DE NEMOURS) 18 October 1994 (1994-10-18) cited in the application abstract	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December 2000

Date of mailing of the international search report

02/01/2001

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5616 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern: at Application No

PCT/US 00/25859

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5723519 A	03-03-1998	AU 6173898 A	09-09-1998
		BR 9807378 A	14-03-2000
		CN 1248280 T	22-03-2000
		EP 0963417 A	15-12-1999
		WO 9837155 A	27-08-1998
		US 5883276 A	16-03-1999
US 5356960 A	18-10-1994	BR 9407350 A	08-10-1996
		CA 2167368 A	16-02-1995
		DE 69403220 D	19-06-1997
		DE 69403220 T	11-12-1997
		EP 0713511 A	29-05-1996
		JP 9506642 T	30-06-1997
		WO 9504784 A	16-02-1995